

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005893

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-137696
Filing date: 06 May 2004 (06.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

05.4.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2005/005893

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 5月 6日
Date of Application:

出願番号 特願2004-137696
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2004-137696]

出願人 京セラ株式会社
Applicant(s):

2004年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

出証番号 出証特2004-3109445

【書類名】 特許願
【整理番号】 0000349961
【提出日】 平成16年 5月 6日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 41/08
【発明者】
【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場
内
【氏名】 岡村 健
【発明者】
【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場
内
【氏名】 中村 成信
【特許出願人】
【識別番号】 000006633
【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
【氏名又は名称】 京セラ株式会社
【代表者】 西口 泰夫
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005337
【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも1つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一对の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、前記外部電極が、3層以上積層していることを特徴とする積層型圧電素子。

【請求項 2】

前記外部電極のうち前記圧電体に接した外部電極第1層の厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の積層型圧電素子。

【請求項 3】

前記外部電極第1層が該外部電極第1層を被覆した外部電極第2層よりも金属酸化物を多く含有することを特徴とする請求項1または2に記載の積層型圧電素子。

【請求項 4】

前記外部電極の最外層の含有する金属酸化物が他のいずれの外部電極層よりも少なく構成されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 5】

前記金属酸化物が主にガラスであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 6】

前記内部電極中の金属組成物が8～10族金属および／または11族金属を主成分とすることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 7】

前記内部電極中の8～10族金属の含有量をM1（質量%）、11族金属の含有量をM2（質量%）としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足することを特徴とする請求項6に記載の積層型圧電素子。

【請求項 8】

前記8～10族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、11族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項6又は7に記載の積層型圧電素子。

【請求項 9】

前記8～10族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、11族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 10】

前記8～10族金属がNiであることを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 11】

前記11族金属がCuであることを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 12】

前記内部電極中に前記金属組成物とともに、酸化物、窒化物または炭化物を添加したことを特徴とする請求項6乃至11のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 13】

前記酸化物が $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とする請求項12記載の積層型圧電素子。

【請求項 14】

前記圧電体がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 15】

前記圧電体が $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とす

ることを特徴とする請求項14記載の積層型圧電素子。

【請求項16】

前記積層体の焼成温度が900°C以上1000°C以下であることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項17】

前記積層体の側面に端部が露出する前記内部電極と端部が露出しない前記内部電極とが交互に構成されており、前記端部が露出していない前記内部電極と前記外部電極間の前記圧電体部分に溝が形成されており、該溝に前記圧電体よりもヤング率の低い絶縁体が充填されていることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項18】

噴射孔を有する収納容器と、該収納容器に収納された請求項1乃至17のいずれかに記載の積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなることを特徴とする噴射装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】積層型圧電素子およびこれを用いた噴射装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層型圧電素子（以下、単に「素子」ということもある）および噴射装置に関し、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、ならびに燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子に用いられる積層型圧電素子および噴射装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、積層型圧電素子を用いたものとしては、圧電体と内部電極を交互に積層した積層型圧電アクチュエータが知られている。積層型圧電アクチュエータには、同時焼成タイプと、1つの圧電体からなる圧電磁器と板状体の内部電極を交互に積層したスタッカタイプの2種類に分類されており、低電圧化、製造コスト低減の面から考慮すると、薄層化に対して有利であることと、耐久性に対して有利であることから、同時焼成タイプの積層型圧電アクチュエータが優位性を示しつつある。

【0003】

図3は、特許文献1に示す従来の積層型圧電素子を示すもので、積層体20と互いに対向する一対の側面に形成された外部電極23とから構成されている。積層体20は、それを構成する圧電体21と内部電極22とが交互に積層されてなるが、内部電極22は圧電体21主面全体には形成されず、いわゆる部分電極構造となっている。この部分電極構造の内部電極22を一層おきに異なる積層体20の側面に露出するように左右互い違いに積層している。なお、積層体20の積層方向における両端面には不活性層24が積層されている。そして、積層体20の互いに対向する一対の側面に上記露出する内部電極22同士を接続するように外部電極23が形成され、内部電極22を一層おきに接続することができる。

【0004】

そして、従来の積層型圧電素子の製造方法としては、圧電体21の原料を含むセラミックグリーンシートに内部電極ペーストを図2のような所定の電極構造となるパターンで印刷し、この内部電極ペーストが塗布されたグリーンシートを複数積層して得られた積層成形体を作製し、これを焼成することによって積層体20を作製する。その後、積層体20の一対の側面に外部電極23を焼成によって形成して積層型圧電素子が得られる（例えば特許文献1参照）。

【0005】

なお、内部電極22としては、銀とパラジウムの合金が用いられ、さらに、圧電体21と内部電極22を同時焼成するために、内部電極22の金属組成は、銀70質量%、パラジウム30質量%にして用いていた（例えば、特許文献2参照）。

【0006】

このように、銀のみの金属組成からなる内部電極22ではなく、パラジウムを含む銀-パラジウム合金含有の金属組成からなる内部電極22を用いるのは、パラジウムを含まない銀のみの組成では、一対の対向する内部電極22間に電位差を与えた場合、その一対の内部電極22のうちの正極から負極へ電極中の銀が素子表面を伝わって移動するという、いわゆるシルバーマイグレーション現象が生じるからである。この現象は、高温、高湿の雰囲気中で、著しく発生していた。

【0007】

従来の積層型圧電素子を圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極23にさらにリード線が半田により固定され（不図示）、外部電極23間に所定の電位がかけら

れて駆動させることができる。特に、近年においては、小型の積層型圧電素子は大きな圧力下において大きな変位量を確保する要求があるため、より高い電界を印加し、長時間連続駆動させることができている。

【特許文献1】特開昭61-133715号公報

【特許文献2】実開平1-130568号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来の同時焼成タイプの積層型圧電素子は、外部電極を形成するために金属粉末にガラス成分を添加したものをペースト化して積層体20の側面に印刷焼成していた。

【0009】

しかしながら、コンデンサ等の通常の積層型電子部品と異なり積層型圧電素子は駆動時に素子自体が連続的に寸法変化を起こすため、高電界、高圧力下で長期間連続駆動させた場合、外部電極と圧電体間がはがれたり、外部電極自体に亀裂が生じたりすることで、外部電極と内部電極の接続部で接点不良を起こし、一部の圧電体に電圧が供給されなくなり、駆動時に変位特性が変化したり、スパークして駆動停止するという問題があった。

【0010】

即ち、近年においては、小型の積層型圧電素子で大きな変位量を確保するため、より高い電界を印加し、長期間連続駆動させることができるため、導電性ペーストを単に積層体の側面に塗布し、焼き付けただけでは、外部電極と内部電極との接合が十分に行われず、高電界で連続駆動させた場合に、外部電極が積層体側面および内部電極端部から剥離してしまい、接点不良が生じ、変位特性が低下してしまうといった問題があった。また、連続的に寸法変化が起こす積層型圧電素子を長時間駆動すると、素子温度が上昇し、この素子温度が放熱量を上回ると熱暴走現象が生じて破壊に至り、変位量が急激に劣化する問題があった。従って、素子温度上昇を抑制するために、比抵抗の小さい内部電極が求められていた。

【0011】

さらに、従来の積層型圧電素子を燃料噴射装置等の駆動素子に利用されるアクチュエータとして用いた場合には、所望の変位量が次第に変化して装置が誤作動する問題を生じていたため長期間連続運転における変位量の変化の抑制と耐久性向上が求められていた。

【0012】

本発明は、上述の問題点に鑑みて成されたものであり、高電圧、高圧力下で圧電アクチュエータの変位量を大きくさせ、かつ、長期間連続駆動させた場合でも変位量が変化することなく、耐久性に優れた積層型圧電素子および噴射装置を提供することを目的とする。

○【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の積層型圧電素子は、少なくとも1つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一对の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、前記外部電極が、3層以上積層されて構成されていることを特徴とする。

【0014】

また、前記外部電極のうち前記圧電体に接した第1層の厚みが $10\mu m$ 以下であることを特徴とする。

【0015】

また、前記外部電極第1層が該外部電極第1層を被覆した外部電極第2層よりも金属酸化物を多く含有することを特徴とする。

【0016】

また、前記外部電極の最外層の含有する金属酸化物が他のいずれの外部電極層よりも少ないことを特徴とする。

【0017】

また、前記金属酸化物が主にガラスであることを特徴とする

また、前記8～10族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、11族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする。

【0018】

また、前記8～10族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、11族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする。あるいは、前記8～10族金属がNiであり、前記11族金属がCuであることを特徴とする。

【0019】

さらに、前記内部電極中に前記金属組成物とともに、酸化物、窒化物または炭化物を添加したことを特徴とする。

【0020】

また、前記酸化物がPbZrO₃～PbTiO₃からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする。

【0021】

また、前記圧電体がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする。さらに、前記圧電体がPbZrO₃～PbTiO₃からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする。

【0022】

また、前記積層体の焼成温度が900℃以上1000℃以下であることを特徴とする。

【0023】

また、前記積層体の側面に端部が露出する前記内部電極と端部が露出しない前記内部電極とが交互に構成されており、前記端部が露出していない前記内部電極と前記外部電極間の前記圧電体部分に溝が形成されており、該溝に前記圧電体よりもヤング率の低い絶縁体が充填されていることを特徴とする。

【0024】

また、本発明の噴射装置は、噴射孔を有する収納容器と、該収納容器に収納された積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなることを特徴とする。

【発明の効果】**【0025】**

本発明の積層型圧電素子によれば、外部電極が3層以上に連続的に積層されて構成されたことで、積層型圧電素子が駆動した際に素子の寸法変化が連続的に発生しても外部電極と圧電体の密着強度を大きくすることが出来る。また、素子の寸法変化により生じた応力で外部電極外側から亀裂が生じても、また、外部電極と圧電体との間を起点として外部電極に亀裂が生じても、外部電極層が3層以上あることで、各外部電極層の界面で亀裂が遮断されることにより、外部電極を貫通するような亀裂を防ぐことができる。

【0026】

さらに外部電極第1層の金属酸化物成分を多くすることで、圧電体と外部電極との密着強度が向上するので、外部電極の剥離を防止することが出来る。さらに、圧電体から最も離れた外部電極の最外層の金属酸化物成分を少なくすることで、外部電極の硬度が下がり、積層型圧電素子が駆動して連続的に寸法変化しても外部電極に亀裂が発生しにくく、駆動中の変位量を一定とする耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。さらには、外部電極の最外層の金属酸化物成分が少ないとから、前記最外層は金属成分を多く含有しているため、外部電極にリード線等を接続する場合、はんだ付け性、溶接性等の接続性が優れたものになる。

【0027】

さらに、前記外部電極のうち前記圧電体に接した外部電極第1層の厚みが10μm以下であることにより、外部電極第1層が延性に富むようになるため、圧電体の寸法変化に追

従しやすくなり、積層型圧電素子に寸法変化が生じても、亀裂が生じない耐久性のある外部電極とする事が出来る。

【0028】

従って、積層型圧電素子を連続駆動させても、所望の変位量が実効的に変化しないために、装置が誤作動することなく、耐久性に優れた高信頼性の噴射装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明の積層型圧電素子について以下に詳細に説明する。図1は本発明の積層型圧電素子の一実施例を示すもので、(a)は斜視図、(b)は圧電体層と内部電極層との積層状態を示す斜視展開図である。また、図2は本発明の積層型圧電素子の圧電体と接する外部電極の積層構造を示す拡大断面図である。

【0030】

本発明の積層型圧電素子は、図1に示すように、圧電体11と内部電極12とを交互に積層してなる積層体13の一対の対向する側面において、内部電極12が露出した端部と、一層おきに電気的に導通する外部電極15が接合されている。また、積層体13の積層方向の両端の層には圧電体11で形成された不活性層14を積層している。ここで、本発明の積層型圧電素子を積層型圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極15にリード線を半田により接続固定し、前記リード線を外部電圧供給部に接続すればよい。

【0031】

圧電体11間には内部電極12が配されているが、この内部電極12は銀-パラジウム等の金属材料で形成しているので、内部電極12を通じて各圧電体11に所定の電圧を印加し、圧電体11を逆圧電効果による変位を起こさせる作用を有する。

【0032】

これに対して、不活性層14は内部電極12が配されていない複数の圧電体11の層であるため、電圧を印加しても変位を生じない。

【0033】

そして本発明では、図2に示すように、外部電極15が3層以上積層されて構成されていることを特徴としている。ここで、外部電極15を3層以上積層されていることとしたのは、積層型圧電素子の耐久性が高くなるからである。

【0034】

即ち、外部電極15が単層、または2層からなる積層型圧電素子を駆動させた場合、外部電極15の表面を起点にした亀裂と外部電極15と圧電体11との界面を起点にして発生する亀裂とが接合し、外部電極15に断線が発生する。併せて、外部電極15が2層である場合、積層型圧電素子を駆動させて圧電体を連続的に寸法変化させた場合、上記2層間で剥離する問題があった。特に、外部電極15と圧電体11との密着強度を上げるためにガラスを添加した外部電極層を圧電体11に接する外部電極層として設け、ガラスの少ない外部電極層をその外側に設けて2層構造を構成した場合に発生した。

【0035】

そのため、駆動時に連続的に寸法変化する積層型圧電素子の外部電極15に求められるのは、圧電体11との密着を確保し、かつ、積層型圧電素子の寸法変化と同時に伸び縮むことができる外部電極15であるため、外部電極15自体が多層構造であり、圧電体11と接する層には圧電体との接合強度が大きい層を構成し、圧電体11から最も離れて積層されている外部電極15の最外層15cは、ヤング率が小さく抵抗率が小さい電極層を構成し、その中間の層として、積層型圧電素子駆動時の寸法変化によって発生する応力を緩和する層であり、同時に圧電体と接する外部電極層第1層15aと最も外側に位置する外部電極層最外層15cともに密着力のある層を構成する。

【0036】

積層型圧電素子の連続駆動時の寸法変化によって圧電体11と外部電極15との間が剥離したり、外部電極層内ではがれたり、駆動時に外部電極15に発生する亀裂による断線

を防止するためには、3層以上に積層した外部電極15の各層が連続的につながっていることが好ましい。さらに、外部電極15の平滑性と量産性を考慮すると5層以下がより好ましい。尚、外部電極15を構成する導電材は、比抵抗が低く、かつアクチュエータの伸縮によって生じる応力を十分に吸収するという点から硬度が低い金属であることが望ましく、金、銀または銅が好ましい。より好ましくは銅または銀であることで、耐久性のある積層型圧電素子となる。さらに好ましくは銀であることで、より耐久性のある積層型圧電素子となる。

【0037】

さらに本発明では、外部電極15のうち圧電体11に接した外部電極第1層15aの厚みが $10\mu m$ 以下であることを特徴とする。ここで、外部電極第1層15aの厚みとは、積層型圧電素子の断面をSEM等の顕微鏡で観察したときに確認できる外部電極第1層の厚みの平均値である。 $10\mu m$ を越えると積層型圧電素子を駆動させた場合、寸法変化を生じるので、圧電体に接した外部電極第1層は素子の寸法変化に伴い、特に素子が伸びた場合、引っ張り応力がかかり、亀裂が生じる問題があった。そこで、 $10\mu m$ 以下にすることで、素子寸法変化が生じても亀裂の生じない耐久性のある外部電極とする事が出来る。 $5\mu m$ 以下にすることでより耐久性が向上するので好ましい。 $3\mu m$ 以下ではより耐久性が向上するのでより好ましい。さらに $0.5\mu m$ 以上 $2\mu m$ 以下にすることでさらに耐久性が向上するのでさらに好ましい。

【0038】

尚、第1層15a以外の各外部電極層の厚みが第1層15aよりも厚いと、外部電極15の最外層で発生する亀裂の伝搬を効果的に抑制できる。上記した亀裂の伝搬を抑制するためには、第1層15a以外の各外部電極層の厚みは $5\mu m$ 以上であることが好ましく、さらに、 $10\mu m$ 、望ましくは $15\mu m$ 以上であると、外部電極15自体の耐久性が増大する。また、外部電極15の積層方向の全厚みは、 $15\mu m$ 以上であれば積層型圧電素子の連続駆動に耐えることができる。さらに、 $20\mu m$ 、望ましくは $30\mu m$ 以上であれば、亀裂が伝搬して断線するのを防ぐことができるとともに、外部電極15の抵抗値を小さくできるため、外部電極15の発熱を抑制することができる。一方、全厚みが $100\mu m$ を超えると、外部電極15が圧電体11に追従できなくなるため、変位量が著しく低下してしまうため、全厚みは、 $30\sim100\mu m$ であることがより好ましい。

【0039】

さらに本発明では、外部電極第1層15aが該外部電極第1層15aに被覆した外部電極第2層15bよりも金属酸化物を多く含有することが好ましい。これは、圧電体11と接する第1層15aの金属酸化物が第2層15bより少ないと、第1層15aの比抵抗が第2層15bより小さくなるため、積層型圧電素子を駆動した際、電流が比抵抗の小さい第1層15aの方に流れることで、第1層15aが過熱して、圧電体11と第1層15aの間が剥離したり、積層型圧電素子の温度が上昇して熱暴走するからである。ここで金属酸化物とは、周期律表の1~15族のいずれかの酸化物であり、 $1000^{\circ}C$ 以下でガラスを形成することが出来る、Si、B、Bi、Pb、Zn、Al、Ca、Ba、Ti、Zr、希土類の酸化物であることが好ましい。さらに、Si、B、Bi、Pb、Znの酸化物であれば、さらに低温で非晶質を形成することができるので、より好ましい。このことにより、積層型圧電素子に外部電極を構成する熱処理条件で、第1層15aが圧電体11と強固に密着する。特に、耐久性が高い積層型圧電素子とするには、外部電極第1層の金属酸化物量は30体積%以上が好ましく、50体積%以上であればより好ましく、70体積%以上であればさらに好ましい。

【0040】

さらに本発明では、外部電極15の最外層15cの含有する金属酸化物が他のいずれの外部電極層よりも少ないことが好ましい。このことにより、最外層15cはヤング率が小さく構成されるため、積層型圧電素子を連続駆動させて、素子寸法変化に伴って外部電極が伸び縮みしても、外部電極に発生する亀裂を抑制しやすくなる。さらに、抵抗率が低い電極とすることが出来るので、素子を連続駆動しても過熱する事がないので、熱暴走す

ることがない。また、金属成分を多くすることで、はんだ付けや溶接が容易になったり、導電性樹脂で接合する場合でも接触抵抗を小さくすることができるのは言うまでもない。

【0041】

ここで、第1層15a以外の外部電極層がいずれも第1層15aの電極層よりも金属酸化物が少なければ、素子の加熱を抑制できるが、外部電極層の密着力を向上させて、層内で剥離することができないようにするには、第1層15aから、外側の電極層に向けて順に金属酸化物が少なくなることがより好ましい。つまり、外部電極15の各層の金属酸化物の含有量が、第1層>第2層>第3層>・・・>最外層となるように、段階的に含有量を制御すれば、隣接する外部電極層同士の熱膨張係数を近づけることができ、各層間の密着強度を向上することができる。尚、外部電極15の組成物の量は、EPMA (Electron Probe Micro Analysis) 法等の分析方法で特定できる。特に、耐久性を高い積層型圧電素子とするには、外部電極15のうち最外層15cの金属酸化物量は30体積%以下が好ましく、10体積%以下であればより好ましく、5体積%以下であればさらに好ましい。

【0042】

さらに本発明では、金属酸化物が主にガラスであることが好ましい。このことにより、外部電極15中に金属間化合物が形成して電極が脆くなるのを抑止することができる。そして、外部電極15を構成する金属成分の粒界にガラス成分が拡散して外部電極15を強固に圧電体11に密着させることができる。

【0043】

また、本発明においては、内部電極12中の金属組成物が8～10族金属および／または11族金属を主成分とすることが望ましい。これは、上記の金属組成物は高い耐熱性を有するため、焼成温度の高い圧電体11と内部電極12を同時焼成すること可能となるためである。そのため、外部電極の焼結温度を圧電体の焼結温度より低温で作製することができる、圧電体と外部電極との間の激しい相互拡散を抑制することができる。

【0044】

さらに、内部電極12中の金属組成物が8～10族金属の含有量をM1(質量%)、11族金属の含有量をM2(質量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足する金属組成物を主成分とすることが好ましい。これは、8～10族金属が15質量%を超えると、比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極12が発熱し、該発熱が温度依存性を有する圧電体11に作用して変位特性を減少させてしまうため、積層型圧電素子の変位量が小さくなる場合があるからである。さらに、外部電極15を形成した際、外部電極15と内部電極12とが相互拡散して接合するが、8～10族金属が15質量%を超えると、外部電極15中に内部電極成分が拡散した箇所の硬度が高くなるため、駆動時に寸法変化する積層型圧電素子においては、耐久性がおちるからである。また、内部電極2中の11族金属の圧電体11へのマイグレーションを抑制するために、8～10族金属が0.001質量%以上15質量%以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、0.1質量%以上10質量%以下が好ましい。また、熱伝導に優れ、より高い耐久性を必要とする場合は0.5質量%以上9.5質量%以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は2質量%以上8質量%以下がさらに好ましい。

【0045】

ここで、11族金属が85質量%未満になると、内部電極12の比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極12が発熱する場合があるからである。また、内部金属12中の11族金属の圧電体11へのマイグレーションを抑制するために、11族金属が85質量%以上99.999質量%以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、90質量%以上99.9質量%以下が好ましい。また、より高い耐久性を必要とする場合は90.5質量%以上99.5質量%以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は92質量%以上98質量%以下がさらに好ましい。

【0046】

上記の内部電極12中の金属成分の質量%を示す8～10族金属、11族金属はEPM
A (Electron Probe Micro Analysis) 法等の分析方法で
特定できる。

【0047】

さらに、本発明の内部電極12中の金属成分は、8～10族金属がNi、Pt、Pd、
Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、11族金属がCu、Ag、Auのうち少
なくとも1種以上であることが好ましい。これは、近年における合金粉末合成
技術において量産性に優れた金属組成であるからである。

【0048】

さらに、内部電極12中の金属成分は、8～10族金属がPt、Pdのうち少なくとも
1種以上であり、11族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることが好ま
しい。これにより、耐熱性に優れ、比抵抗の小さな内部電極12を形成できる可能性がある
。

【0049】

さらに、内部電極12中の金属成分は、8～10族金属がNiであることが好ましい。
これにより、耐熱性に優れた内部電極12を形成できる可能性がある。

【0050】

さらに、内部電極12中の金属成分は、11族金属がCuであることが好ましい。これ
により、硬度の低い熱伝導性に優れた内部電極12を形成できる可能性がある。

【0051】

さらに、内部電極12中に上記した金属組成物とともに、酸化物、窒化物または炭化物
を添加することが好ましい。これにより、内部電極の強度が増し、積層型圧電素子の耐久
性が向上する。特に酸化物は圧電体と相互拡散して内部電極と圧電体との密着強度を高め
るのでより好ましい。さらに、前記無機組成物が50体積%以下であることが好ましい。
これにより、内部電極12と圧電体11との間の接合強度を圧電体11の強度より小さく
出来る。さらに好ましくは30体積%以下にすることで積層型圧電素子の耐久性を向上で
きる。

【0052】

前記酸化物がPbZrO₃－PbTiO₃からなるペロブスカイト型酸化物を主成分と
することが好ましい。尚、添加された酸化物等の含有量は、積層型圧電素子の断面SEM
像における内部電極中の組成の面積比から算出できる。

【0053】

さらに、圧電体11がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。これは
、例えば、チタン酸バリウム(BaTiO₃)を代表とするペロブスカイト型圧電セラミ
ックス材料等で形成されると、その圧電特性を示す圧電歪み定数d₃₃が高いことから、
変位量を大きくすることができ、さらに、圧電体11と内部電極12を同時に焼成するこ
ともできる。上記に示した圧電体11としては、圧電歪み定数d₃₃が比較的高いPbZ
rO₃－PbTiO₃からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。

【0054】

さらに、焼成温度が900℃以上1000℃以下であることが好ましい。これは、焼成
温度が900℃以下では、焼成温度が低いため焼成が不十分となり、緻密な圧電体11を
作製することが困難になる。また、焼成温度が1000℃を超えると、内部電極12と圧
電体11接合強度が大きくなるからである。

【0055】

また、本発明の積層型圧電素子の側面に端部が露出する内部電極12と端部が露出しな
い内部電極12とが交互に構成されており、前記端部が露出していない内部電極12と外
部電極15間の圧電体部分に溝が形成されており、この溝内に、圧電体11よりもヤング
率の低い絶縁体が形成されていることが好ましい。これにより、このような積層型圧電素
子では、駆動中の変位によって生じる応力を緩和することができることから、連続駆動さ

せても、内部電極12の発熱を抑制することができる。

【0056】

次に、本発明の積層型圧電素子の製法を説明する。

【0057】

本発明の積層型圧電素子は、まず、 $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 等からなるペロブスカイト型酸化物の圧電セラミックスの仮焼粉末と、アクリル系、ブチラール系等の有機高分子から成るバインダーと、DBP(フタル酸ジブチル)、DOP(フタル酸ジオキル)等の可塑剤とを混合してスラリーを作製し、該スラリーを周知のドクターブレード法やカレンダーロール法等のテープ成型法により圧電体11となるセラミックグリーンシートを作製する。

【0058】

次に、銀-パラジウム等の内部電極12を構成する金属粉末に、酸化銀等の金属酸化物、バインダー及び可塑剤等を添加混合して導電性ペーストを作製し、これを前記各グリーンシートの上面にスクリーン印刷等によって $1 \sim 40 \mu m$ の厚みに印刷する。

【0059】

そして、上面に導電性ペーストが印刷されたグリーンシートを複数積層し、この積層体について所定の温度で脱バインダーを行った後、 $900 \sim 1200^\circ C$ で焼成することによって積層体13が作製される。

【0060】

このとき、不活性層14の部分のグリーンシート中に、銀-パラジウム等の内部電極12を構成する金属粉末を添加したり、不活性層14の部分のグリーンシートを積層する際に、銀-パラジウム等の内部電極を構成する金属粉末および無機化合物とバインダーと可塑剤からなるスラリーをグリーンシート上に印刷することで、不活性層14とその他の部分の焼結時の収縮挙動ならびに収縮率を一致させることができるので、緻密な積層体を形成することができる。

【0061】

なお、積層体13は、上記製法によって作製されるものに限定されるものではなく、複数の圧電体11と複数の内部電極12とを交互に積層してなる積層体13を作製できれば、どのような製法によって形成されても良い。

【0062】

その後、積層型圧電素子の側面に端部が露出する内部電極12と端部が露出しない内部電極12とを交互に形成して、端部が露出していない内部電極12と外部電極15間の圧電体部分に溝を形成して、この溝内に、圧電体11よりもヤング率の低い、樹脂またはゴム等の絶縁体を形成する。ここで、前記溝は内部ダイシング装置等で積層体13の側面に形成される。

【0063】

次に、ガラス粉末に、バインダーを加えて銀ガラス導電性ペーストを作製し、これをシート状に成形し、乾燥した(溶媒を飛散させた)シートの生密度を $6 \sim 9 g/cm^3$ に制御し、このシートを、柱状積層体13の外部電極形成面に転写し、ガラスの軟化点よりも高い温度、且つ銀の融点($965^\circ C$)以下の温度で、且つ積層体13の焼成温度($^\circ C$)の4/5以下の温度で焼き付けを行うことにより、銀ガラス導電性ペーストを用いて作製したシート中のバインダー成分が飛散消失し、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極15を形成することができる。

【0064】

このとき、外部電極を構成するペーストを多層のシートに積層してから焼付けを行っても、1層ごとに積層しては焼付けを行っても良いが、多層のシートに積層してから一度に焼付けを行いうが量産性に優れている。そして、外部電極層の層ごとにガラス成分を変える場合は、シートごとにガラス成分の量を変えたものを持ちいればよいが、最も圧電体に接した面にごく薄くガラスリッチな層を構成したい場合は、積層体に、スクリーン印刷等の方法で、ガラスリッチなペーストを印刷した上で、多層のシートを積層する事が用い

られる。このとき、印刷のかわりに $5 \mu\text{m}$ 以下のシートを用いても良い。

【0065】

なお、前記銀ガラス導電性ペーストの焼き付け温度は、ネック部を有効的に形成し、銀ガラス導電性ペースト中の銀と内部電極12を拡散接合させ、また、外部電極15中の空隙を有効に残存させ、さらには、外部電極15と柱状積層体13側面とを部分的に接合させるという点から、 $500\sim800^\circ\text{C}$ が望ましい。また、銀ガラス導電性ペースト中のガラス成分の軟化点は、 $500\sim800^\circ\text{C}$ が望ましい。

【0066】

焼き付け温度が 800°C より高い場合には、銀ガラス導電性ペーストの銀粉末の焼結が進みすぎ、有効的な3次元網目構造をなす多孔質導電体を形成することができず、外部電極15が緻密になりすぎてしまい、結果として外部電極15のヤング率が高くなりすぎ駆動時の応力を十分に吸収することができず、外部電極15が断線してしまう可能性がある。好ましくは、ガラスの軟化点の1.2倍以内の温度で焼き付けを行った方がよい。

【0067】

一方、焼き付け温度が 500°C よりも低い場合には、内部電極12端部と外部電極15の間で十分に拡散接合がなされないために、ネック部が形成されず、駆動時に内部電極12と外部電極15の間でスパークを起こしてしまう可能性がある。

【0068】

次に、外部電極15を形成した積層体13をシリコーンゴム溶液に浸漬するとともに、シリコーンゴム溶液を真空脱気することにより、積層体13の溝内部にシリコーンゴムを充填し、その後シリコーンゴム溶液から積層体13を引き上げ、積層体13の側面にシリコーンゴムをコーティングする。その後、溝内部に充填、及び積層体13の側面にコーティングした前記シリコーンゴムを硬化させることにより、本発明の積層型圧電素子が完成する。

【0069】

そして、外部電極15にリード線を接続し、該リード線を介して一对の外部電極15に $0.1\sim3\text{ kV/mm}$ の直流電圧を印加し、積層体13を分極処理することによって、本発明の積層型圧電素子を利用した積層型圧電アクチュエータが完成し、リード線を外部の電圧供給部に接続し、リード線及び外部電極15を介して内部電極12に電圧を印加せられれば、各圧電体11は逆圧電効果によって大きく変位し、これによって例えばエンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する。

【0070】

さらに、外部電極15の外面に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材を形成してもよい。この場合には、外部電極15の外面に導電性補助部材を設けることによりアクチュエータに大電流を投入し、高速で駆動させる場合においても、大電流を導電性補助部材に流すことができ、外部電極15に流れる電流を低減できるという理由から、外部電極15が局所発熱を起こし断線することを防ぐことができ、耐久性を大幅に向上させることができる。さらには、導電性接着剤中に金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板を埋設しているため、前記導電性接着剤に亀裂が生じるのを防ぐことができる。

【0071】

金属のメッシュとは金属線を編み込んだものであり、メッシュ状の金属板とは、金属板に孔を形成してメッシュ状にしたものという。

【0072】

さらに、前記導電性補助部材を構成する導電性接着剤は銀粉末を分散させたポリイミド樹脂からなることが望ましい。即ち、比抵抗の低い銀粉末を、耐熱性の高いポリイミド樹脂に分散させることにより、高温での使用に際しても、抵抗値が低く且つ高い接着強度を維持した導電性補助部材を形成することができる。さらに望ましくは、前記導電性粒子はフレーク状や針状などの非球形の粒子であることが望ましい。これは、導電性粒子の形状をフレーク状や針状などの非球形の粒子とすることにより、該導電性粒子間の絡み合いを

強固にすることができる、該導電性接着剤のせん断強度をより高めることができるためである。

【0073】

本発明の積層型圧電素子はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々の変更は可能である。

【0074】

また、上記では、積層体13の対向する側面に外部電極15を形成した例について説明したが、本発明では、例えば隣設する側面に一対の外部電極を形成してもよい。

【0075】

図4は、本発明の噴射装置を示すもので、収納容器31の一端には噴射孔33が設けられ、また収納容器31内には、噴射孔33を開閉することができるニードルバルブ35が収容されている。

【0076】

噴射孔33には燃料通路37が連通可能に設けられ、この燃料通路37は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路37に常時一定の高圧で燃料が供給されている。従って、ニードルバルブ35が噴射孔33を開放すると、燃料通路37に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の図示しない燃料室内に噴出されるよう形成されている。

【0077】

また、ニードルバルブ35の上端部は直径が大きくなっている、収納容器31に形成されたシリンダ39と摺動可能なピストン41となっている。そして、収納容器31内には、上記した圧電アクチュエータ43が収納されている。

【0078】

このような噴射装置では、圧電アクチュエータ43が電圧を印加されて伸長すると、ピストン41が押圧され、ニードルバルブ35が噴射孔33を閉塞し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ43が収縮し、皿バネ45がピストン41を押し返し、噴射孔33が燃料通路37と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

【0079】

また、本発明は、積層型圧電素子および噴射装置に関するものであるが、上記実施例に限定されるものではなく、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、または、燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子以外であっても、圧電特性を用いた素子であれば、実施可能であることは言うまでもない。

【実施例】

【0080】

(実施例1) 本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータを以下のようにして作製した。

【0081】

まず、平均粒径が0.4μmのチタン酸ジルコン酸鉛(PbZrO₃-PbTiO₃)を主成分とする圧電セラミックの仮焼粉末、バインダー、及び可塑剤を混合したスラリーを作製し、ドクターブレード法で厚み150μmの圧電体11になるセラミックグリーンシートを作製した。

【0082】

このセラミックグリーンシートの片面に、銀-パラジウム合金(銀95質量% - パラジウム5質量%)にバインダーを加えた導電性ペーストをスクリーン印刷法により3μmの厚みに形成したシートを300枚積層し、焼成した。焼成は、800°Cで保持した後に、1000°Cで焼成した。

【0083】

その後、ダイシング装置により積層体の側面の内部電極の端部に一層おきに深さ 50 μ m、幅 50 μ m の溝を形成した。

【0084】

次に、表1に示す組成になるように、平均粒径 2 μ m のフレーク状の銀粉末と、残部が平均粒径 2 μ m のケイ素を主成分とする軟化点が 640 ℃ の非晶質のガラス粉末との混合物に、バインダーを銀粉末とガラス粉末の合計質量 100 質量部に対して 8 質量部添加し、十分に混合して銀ガラス導電性ペーストを作製し、このようにして作製した銀ガラス導電性ペーストを離型フィルム上にスクリーン印刷によって形成し、乾燥後、離型フィルムより剥がして、銀ガラス導電性ペーストのシートを得た。

【0085】

そして、表1の積層条件となるように、前記銀ガラスペーストのシートを積層体13の外部電極15面に転写して積層し、700 ℃で30分焼き付けを行い、外部電極15を形成した。

【0086】

その後、外部電極15にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極15にリード線を介して 3 kV/mm の直流電界を 15 分間印加して分極処理を行い、図1に示すような積層型圧電素子を用いた積層型圧電アクチュエータを作製した。

【0087】

得られた積層型圧電素子に 170 V の直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に 45 μ m の変位量が得られた。さらに、この積層型圧電アクチュエータを室温で 0 ~ +170 V の交流電圧を 150 Hz の周波数で印加して、 1×10^9 回まで連続駆動した試験を行った。

【0088】

また、外部電極15の層厚みとガラスの量は、断面を SEM により計測することで測定した。厚みは SEM 像の 5 点の平均値から算出し、ガラスの量は SEM および E P M A から電極層の面積を算出し、その中のガラス部分の面積を算出して得られた面積比を体積%として算出した。結果は表1に示すとおりである。

【表1】

No	外部電極の構成										初期状態の 変位量 (μ m) =A	連続駆動後(1×10^9 回) 最大変位量(μ m) =B	初期状態に対する 連続駆動後の 変位量変化率(%) = (A-B)/A × 100 %
	1層目の 厚み (μ m)	1層目の ガラス量 (体積%)	2層目の 厚み (μ m)	2層目の ガラス量 (体積%)	3層目の 厚み (μ m)	3層目の ガラス量 (体積%)	4層目の 厚み (μ m)	4層目の ガラス量 (体積%)	5層目の 厚み (μ m)	5層目の ガラス量 (体積%)			
*1	20	30									45.0	外部電極が亀裂、剥離して破壊	-
*2	10	50	10	10							45.0	外部電極が亀裂、剥離して破壊	-
3	5	50	10	30	10	10					45.0	44.7	0.7
4	3	50	10	30	10	10	10	5			45.0	44.8	0.4
5	0.5	70	10	30	10	10	10	1			45.0	44.9	0.2
6	1	80	10	30	10	10	10	2			45.0	45.0	0.0
7	2	70	10	30	10	10	10	2			45.0	45.0	0.0
8	3	60	10	30	10	30	10	10	10	2	45.0	44.8	0.4
9	5	50	10	30	10	2					45.0	44.7	0.7
10	5	70	10	30	10	2					45.0	44.7	0.7
11	10	50	10	40	30	10	10	10	10	2	45.0	44.6	0.9
12	2	70	20	30	10	2					45.0	45.0	0.0
*13	10	10	10	50							45.0	外部電極が亀裂、剥離して破壊	-

* を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

【0089】

この表1から、比較例である試料番号1、2、13は、外部電極15を構成する層数が2層以下であったため、積層型圧電アクチュエータを連続駆動させると、圧電体12の寸法変化により、圧電体12と外部電極15の界面にかかる負荷が大きくなり、前記界面から外部電極15に亀裂が発生するとともに、前記界面で剥離が生じた。

【0090】

これらに対して、本発明の実施例である試料番号3～12では、外部電極が3層以上で構成された積層型圧電アクチュエータであったため、 1×10^9 回連続駆動させた後も、素子変位量が著しく低下することなく、積層型圧電アクチュエータとして必要とする実効変位量を有し、また、熱暴走や誤作動が生じない優れた耐久性を有した積層型圧電アクチュエータを作製できた。

【0091】

(実施例2) 実施例1の試料No.7の積層型圧電アクチュエータの内部電極12の材料組成を変化させて、各試料の変位量の変化率を測定した。ここで、変位量の変化率とは、各試料の積層型圧電素子が駆動回数 1×10^9 回に達した時の変位量(μm)と、連続駆動を開始する前の積層型圧電素子初期状態の変位量(μm)とを比較したものである。結果を表2に示す。

【表2】

No	内部電極金属中のPd (質量%)	内部電極金属中のAg (質量%)	内部電極金属中のCu (質量%)	内部電極金属中のNi (質量%)	初期状態に対する 連続駆動後の 変位量変化率(%)
1	0	100	0	0	マイグレーションで破損
2	0.001	99.999	0	0	0.7
3	0.01	99.99	0	0	0.7
4	0.1	99.9	0	0	0.4
5	0.5	99.5	0	0	0.2
6	1	99	0	0	0.2
7	2	98	0	0	0
8	4	95	1	0	0
9	5	95	0	0	0
10	8	92	0	0	0
11	9	91	0	0	0.2
12	9.5	90.5	0	0	0.2
13	10	90	0	0	0.4
14	15	85	0	0	0.7
15	0	0	100	0	0.2
16	0	0	99.9	0.1	0
17	0	0	0	100	0.4
18	20	80	0	0	0.9
19	30	70	0	0	0.9

【0092】

表2より、試料No.1の内部電極12を銀100%にした場合は、シルバーマイグレーションにより積層型圧電素子は破損して連続駆動が不可能となった。また、試料No.18は内部電極12中の金属組成物において8～10族金属の含有量が15質量%を超えており、また、11族金属の含有量が8.5質量%未満であるため、内部電極12の比抵抗が大きいことで積層型圧電素子を連続駆動させた際発熱して、積層型圧電アクチュエータの変位量が低下することがわかる。

【0093】

これに対して、試料No.2～14は、内部電極12中の金属組成物が8～10属金属の含有量をM1質量%、1b属金属の含有量をM2質量%としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $8.5 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ 質量%を満足する金属組成物を主成分とするために、内部電極12の比抵抗を小さくでき、連続駆動させても内部電極12で発生する発熱を抑制できたので、素子変位量が安定した積層型アクチュエータを作製できることがわかる。

【0094】

試料No. 15～17も内部電極12の比抵抗を小さくでき、連続駆動させても内部電極12で発生する発熱を抑制できたので、素子変位量が安定した積層型アクチュエータを作製できることがわかる。

【0095】

なお、本発明は、上記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更を行うことは何等差し支えない。

【図面の簡単な説明】**【0096】**

【図1】本発明の積層型圧電素子を示すもので、(a)は斜視図、(b)は圧電体層と内部電極層との積層状態を示す展開斜視図である。

【図2】本発明の積層型圧電素子の圧電体と接する外部電極の積層構造を示す拡大断面図である。

【図3】従来の積層型圧電素子を示す斜視図である。

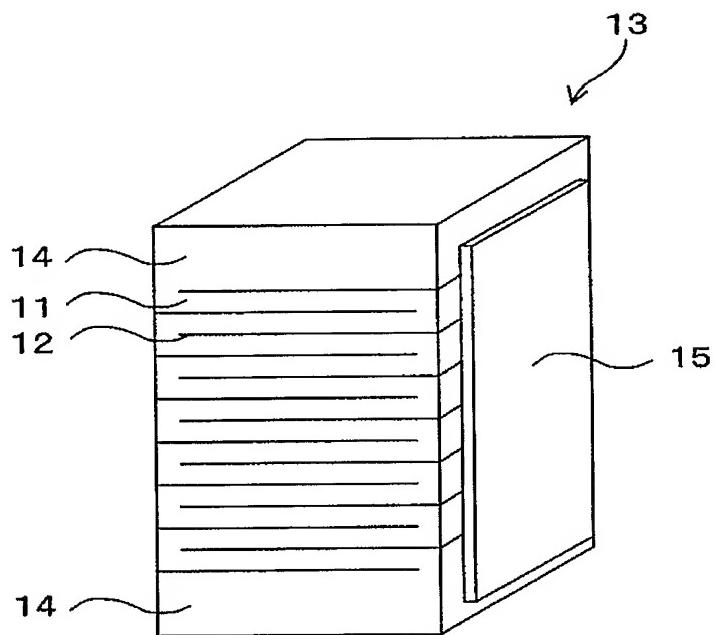
【図4】本発明の噴射装置を示す断面図である。

【符号の説明】**【0097】**

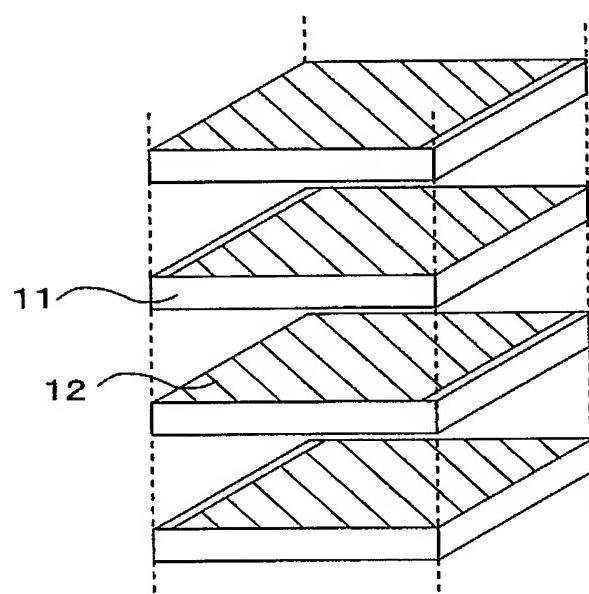
- 11、21・・・圧電体
- 12、22・・・内部電極
- 13、20・・・積層体
- 14、24・・・不活性層
- 15、23・・・外部電極
- 31・・・収納容器
- 33・・・噴射孔
- 35・・・バルブ
- 37・・・燃料通路
- 39・・・シリンド
- 41・・・ピストン
- 43・・・圧電アクチュエータ

【書類名】 図面
【図 1】

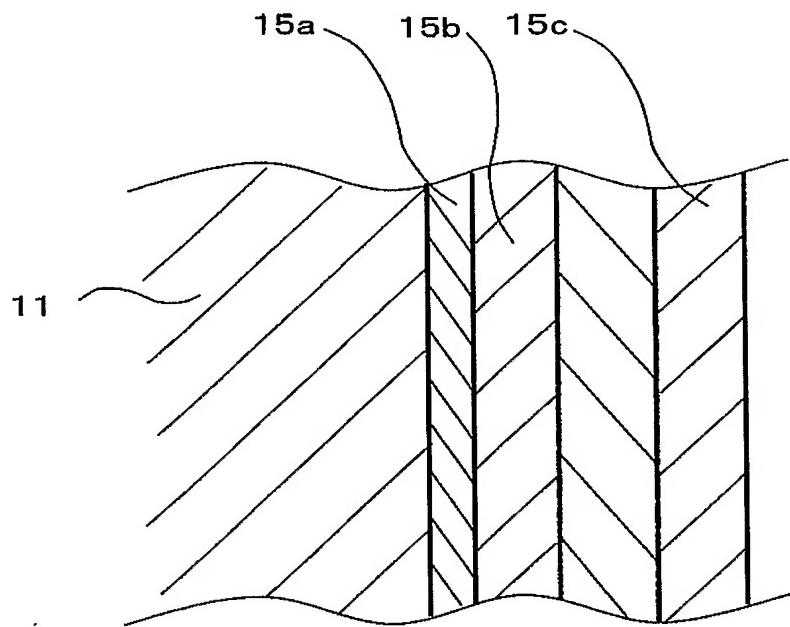
(a)



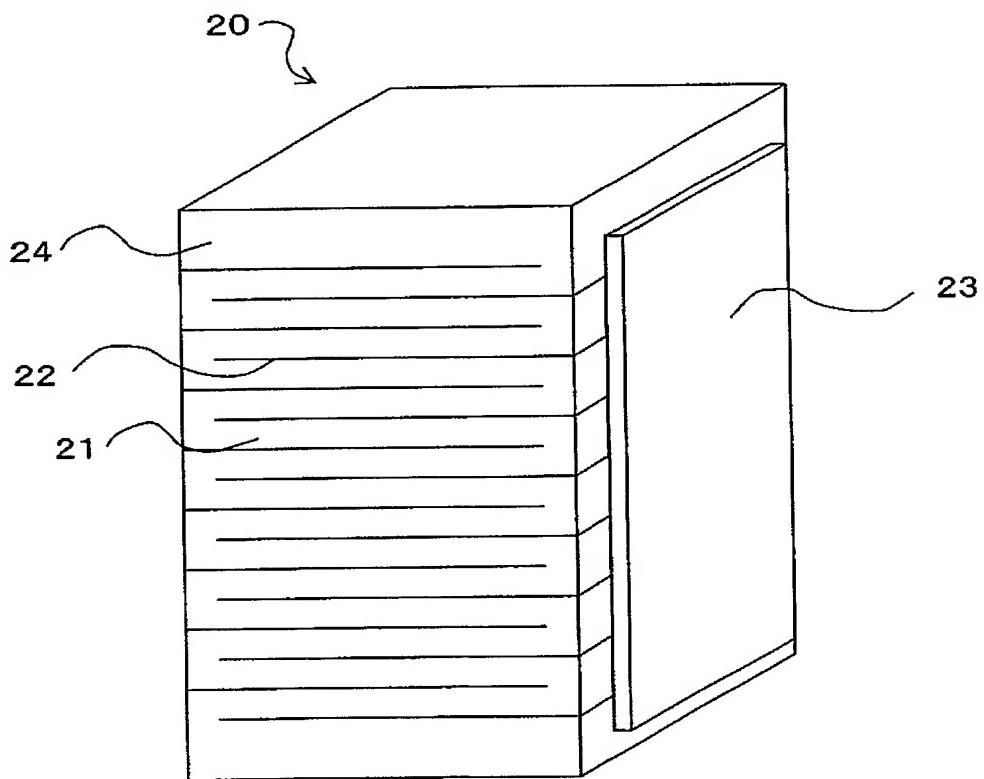
(b)



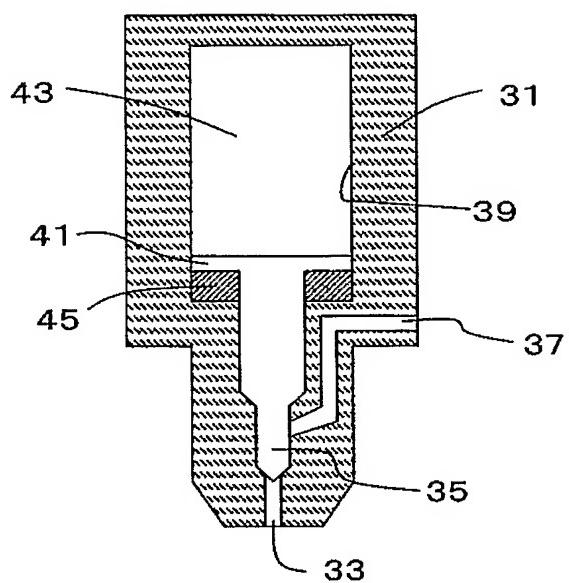
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】外部電極を3層以上にして積層型圧電素子の耐久性を高める。

【解決手段】少なくとも1つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一対の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、前記外部電極が、3層以上積層されて構成されている。

【選択図】図1

特願 2004-137696

出願人履歴情報

識別番号 [000006633]

1. 変更年月日 1998年 8月21日

[変更理由] 住所変更

住所 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
氏名 京セラ株式会社